RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 1° giugno 1907.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sullo spettro di emissione dei gas rarefatti trovantisi alla temperatura dell'aria liquida* (1). Nota del Corrispondente M. Cantone.

I particolari posti in rilievo dal sig. J. Becquerel (2) sulle righe di emissione di alcuni composti di uranio alla temperatura dell'aria liquida m' indussero ad esaminare se e come si modifichi lo spettro di emissione dei gas contenuti negli ordinari tubi di Geissler qualora questi vengano portati a bassa temperatura. Ricerche erano state fatte sull'azoto da K. R. Koch (3), e sull' idrogeno da J. Scheiner (4), operando il primo a — 100° ed il secondo fino a — 200°, ma con esito negativo in entrambi i casi. Con questo però il campo di ricerca non poteva dirsi esaurito essendosi avute nelle due esperienze ora accennate temperature non sufficientemente basse in rapporto alla questione che si voleva trattare, in quanto l'azoto a — 100° e l'idrogeno a — 200°, e per giunta col grado di rarefazione che si ha nei tubi di Geissler, sono assai lontani dalle condizioni corrispondenti ai rispettivi punti critici. Credetti pertanto che non fosse inutile ritentare la prova, se non per l'idrogeno che alla temperatura dell'aria liquida non potrebbe dar luogo a fenomeni di particolare rilievo, per altri gas meno lontani dal

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisica della R. Università di Napoli.
(2) Comptes Rendus, 144, pag. 420, 1907.
(3) Wied. Ann. 38, pag. 213, 1889.
(4) Astrophys. Journ. 7, pag. 231, 1898.

punto di liquefazione, e fermai perciò il mio esame all'azoto ed all'ossigeno, come quelli che potevano risentire in modo notevole l'effetto della temperatura bassa di cui disponevo, senza d'altra parte dar luogo a modificazioni sensibili di densità, modificazioni che nei tubi in istudio avrebbero notevolmente alterate le condizioni della scarica. Ed in vero un tentativo fatto con un tubo contenente cloro portò al risultato, facile a prevedersi, che la scarica non passava in alcun modo quando il tubo era portato nell'aria liquida, sicchè era senz'altro da escludere l'uso dei gas facilmente liquefacibili.

Serviva per l'esperienza una provetta cilindrica a doppia parete della capacità di circa 300 cmc., entro la quale gradatamente s'introduceva il tubo di scarica coi reofori destinati a stabilire la comunicazione con un rocchetto di media grandezza: presto cessava la rapida ebollizione e poteva iniziarsi lo studio dello spettro senza notevole disturbo per la lenta ebollizione che agitava sempre alquanto il liquido.

Volendo per il momento procedere ad una ricerca d'indole qualitativa mi sono servito di uno spettroscopio ad un prisma, bastevole a dare ben distinte le due righe del sodio, sicchè riferendomi alla scala di cui era munito lo strumento potevo apprezzare distanze delle righe fino a valori corrispondenti a 2 u. A.: per altro ottenni la curva che mi permetteva di passare, entro limiti di approssimazione non molto discosti dal valore testè indicato, dalle letture sulla scala ai valori corrispondenti in u. A.

Avvertirò altresì che nell'esame di natura differenziale che mi proponevo di fare sarebbe stato opportuno illuminare le due metà della fenditura con tubi contenenti la medesima sostanza, tenendone uno nell'aria liquida; ma pur troppo non avevo tubi che a temperatura ordinaria ed ugualmente eccitati dessero spettri uguali, quindi mi dovetti contentare in ogni caso di uno studio comparativo fatto sullo stesso tubo cimentandolo prima a temperatura ordinaria e poi nell'aria liquida.

Ed ecco ora i risultati ottenuti.

Lo spettro dell'azoto quando il tubo veniva portato nell'aria liquida non si modificava in modo apprezzabile nella parte corrispondente al rosso, al giallo ed al verde; ed in quella regione esso era assai ben definito nel tubo che adoperavo dalla serie di sottili righe nere degradanti ciascuna in leggiera sfumatura dalla parte del rosso, e dalla serie di righe nere ancora più sottili a guisa di satelliti delle prime dal lato più rifrangibile, perchè fosse possibile dall'insieme delle letture fatte nelle due condizioni sperimentali non rilevare una variazione di qualche entità, tanto più che nella porzione dello spettro della quale ci occupiamo siffatta variazione a motivo della notevole simmetria avrebbe influito con ogni probabilità nello stesso senso in ciascuna delle sezioni che compongono lo spettro dell'azoto dal rosso al verde. Nè è a dire che, attesa la ristrettezza di queste sezioni, si sarebbe

potuto cadere in equivoco a causa di un eventuale spostamento per una distanza corrispondente ad un certo numero di sezioni, perchè e i limiti estremi rimanevano invariati, e i tre sistemi di sezioni i quali spiccano sempre come leggiere bande di assorbimento nel rosso e nel verde conservavano posizione invariata.

Per ciò che riguarda la parte propriamente detta a colonnato una modificazione fondamentale si produce, ma solo quando si è a temperatura assai vicina a quella dell'aria liquida. Ebbi infatti nessuna variazione in una esperienza nella quale la porzione capillare del tubo di Geissler trovantesi di fronte alla fenditura dello spettroscopio era un poco al di sopra del livello del liquido nel bagno, mentre aggiungendo tanta aria liquida quanta occorreva perchè restasse immerso tutto il capillare si ottenne, come ero riuscito ad accertare in altre esperienze analoghe, la trasformazione dello spettro a colonnato in spettro a righe, coincidenti quasi coi bordi netti delle bande di quello. Non posso dire che la coincidenza di cui avanti è menzione fosse perfetta, giacchè le righe nel caso del tubo nell'aria liquida riuscivano spostate sempre verso il rosso rispetto al principio delle bande dello spettro a colonnato, e per circa mezza divisione della scala in media, ossia per poco di più di 5 u. A., come non credo lecito affermare che uno spostamento in realtà ci fosse, perchè il bordo più luminoso di ciascuna banda dello spettro a colonnato non era da me individuato colla più grande precisione, apparendo esso un pochino sfumato verso il rosso; ad ogni modo si tratterebbe sempre di piccolo spostamento, epperò il carattere principale del fenomeno consiste nella trasformazione dello spettro a colonnato in spettro a righe quasi identico a quello che può ottenersi con intense scariche in tubi a forte rarefazione.

Si ritiene ai nostri giorni dai più che il passaggio dal primo al secondo tipo degli spettri ora accennati sia da attribuire alla dissociazione, e che lo spettro a righe, o meglio lo spettro con poche righe, sia caratteristico degli atomi dissociati. Le esperienze di cui ho fatto parola mostrerebbero in vero che un'asserzione assoluta nel senso testè indicato non è scevra da obiezioni, poichè nel tubo ad azoto una temperatura compresa fra — 180° e — 190° non è certo sufficiente a provocare una parziale condensazione dell'azoto contenuto nel tubo, onde tal gas resterebbe a quella bassa temperatura colla stessa densità che possiede a temperatura ordinaria, con molta minore velocità molecolare, e quindi con minori perturbazioni per urti fra le molecole, condizioni tutte le quali più che a scompaginare l'edificio molecolare tenderebbero invece a renderlo più complesso, e siccome d'altra parte il tubo non diviene più *duro* quando è nell'aria liquida, è poco probabile, a me pare, che nel caso della esperienza descritta possa accrescersi la dissociazione nel passaggio dalla temperatura ordinaria a — 180°, sia pure per il semplice effetto della scarica.

Dal canto mio non enuncio in modo esplicito alcuna ipotesi; mi limito solo a notare che, se a rendere più ricca di radiazioni elementari la sorgente luminosa contribuiscono (fino a quando non si abbia la dissociazione completa) gli urti reciproci delle particelle (1), deve aspettarsi un effetto dello stesso genere di quello da me accertato nella parte più rifrangibile; e per conseguenza si potrebbe forse stabilire un carattere differenziale sulla natura delle due parti distinte che si hanno nello spettro visibile dell'azoto, in quanto che secondo il modo di vedere avanti esposto quella di minore rifrangibilità risponderebbe ad un processo di eccitazione caratteristica delle singole particelle, mentre l'altra sarebbe collegata alle loro azioni scambievoli.

Dirò in ultimo che, in riguardo al sospetto manifestato dal Koch che la linea particolarmente luminosa accertata nella luce proveniente dall'aurora boreale possa derivare dall'azoto atmosferico a temperatura molto bassa, nulla a me è risultato in appoggio della previsione di quel Fisico, poichè nella regione, cui corrispondono lunghezze d'onda vicine a 5570 u. A., non si presentò alcuna riga quando il tubo in azione trovavasi nell'aria liquida.

Coll'ossigeno ottenni risultati, fino ad un certo punto, della stessa indole di quelli che valgono per la parte più rifrangibile dello spettro dell'azoto; ma se si considera che l'ossigeno nelle condizioni ordinarie di temperatura dà uno spettro ricchissimo di righe e che col tubo nell'aria liquida non vi ha parte che non subisca, più o meno completamente, la modificazione nel senso avanti indicato, si argomenterà che la trasformazione debba apparire ora più profonda, come per altro era da prevedere attesa la minore volatilità dell'ossigeno.

Secondo le osservazioni da me fatte, si hanno alla temperatura dell'aria liquida le sole righe corrispondenti ai valori di λ in $\mu\mu$: 635, 615, 544, 534, delle quali la seconda si distingue per intensità forte, e la prima è caratterizzata dal fatto che non si presenta nello spettro ottenuto a temperatura ordinaria. E per ciò che si riferisce alle bande non ne ho notate che tre: la prima fra 604 e 594, la seconda fra 563 e 559, e la terza fra 528 e 525, di estensione, come si vede, in ogni caso assai piccola.

Tale spettro nel suo insieme si avvicina a quello che si produce mediante scarica intensa, però in questo secondo caso esistono bande nella regione di più grande rifrangibilità le quali mancano nello spettro dell'ossigeno a bassa temperatura, mentre non vi è traccia della 635 appartenente a quest'ultimo spettro.

Fra le righe che potrebbero avere relazione colle bande di assorbimento dell'ossigeno liquido vi sarebbero la 635 e la 534, però di una coincidenza a

(1) Nel caso della luce emessa ad alte temperature dai solidi e dai liquidi non è improbabile che alla produzione dello spettro continuo concorra in modo essenziale il numero relativamente grande di urti fra le molecole più che la temperatura per sè.

rigore non si può qui parlare, e d'altra parte esistono, nel caso dell'ossigeno liquido, due bande di assorbimento al posto delle quali nello spettro dato dal tubo a bassa temperatura non si trova traccia di riga o banda di emissione.

In ordine alla interpretazione del fenomeno in esame per ciò che si riferisce all'ossigeno nulla avrei da aggiungere alle considerazioni esposte parlando dell'azoto, trattandosi di due gas che presentano comportamento analogo, e per il carattere generale della trasformazione, e per la modalità della persistenza di alcune bande, le quali potrebbero essere, come pensa il Kayser, caratteristiche delle molecole, onde non dovrebbero mancare alle basse temperature.

Non mi sono occupato di una eventuale influenza diretta della temperatura sugli spettri di emissione dei gas rarefatti, perchè sullo stato termico degli aeriformi attraversati dalla scarica poco si conosce di sicuro, e dall'altro canto, come ho detto, non ho avuto la pretesa di spiegare fatti osservati in condizioni sperimentali poco adatte per una indagine completa; ho voluto solo mettere in evidenza alcuni dati di fatto che suggerivano qualche idea sulla interpretazione del fenomeno; ad ogni modo non vi sarebbe ragione di escludere che una diminuzione non piccola di forza viva molecolare possa per proprio conto rendere più regolari le perturbazioni elettromagnetiche nell'interno delle molecole nel tempo stesso che si attenua il moto di agitazione della massa gassosa.

Alla cortesia del prof. A. Piutti debbo di aver potuto usufruire della macchina che possiede questo Istituto di Chimica farmaceutica per la produzione dell'aria liquida, onde qui gliene rendo grazie.

Fisica terrestre. — *L'Osservatorio Etneo in rapporto al servizio meteorologico.* Relazione del Corrispondente A. Riccò.

Fisica. — *Sopra alcuni problemi di aerodinamica.* Nota di Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Meccanica. — *Sul moto di una sfera in un liquido viscoso.* Nota del prof. Giuseppe Picciati, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Ulteriori ricerche sulla resistenza elettrica specifica di alcuni metalli puri a temperature molto alte e molto basse* (1). Nota del dott. Guido Niccolai, presentata dal Corrispondente Angelo Battelli.

1. In una Nota precedente (2) descrissi il dispositivo sperimentale da me adoperato per la misura delle resistenze elettriche specifiche, e riferii anche i risultati relativi all'argento.

Qui do relazione delle ricerche fatte sugli altri otto metalli puri, cui avevo accennato precedentemente, cioè: l'alluminio, il ferro, il magnesio, il nichel, l'oro, il piombo, il platino ed il rame. Tutti questi metalli, eccettuato il magnesio, che ho acquistato da Carlo Erba, mi sono stati forniti dalla casa C. A. F. Kahlbaum di Berlino.

In questa Nota ho riportato anche i risultati relativi alle esperienze eseguite sull'argento per poterli confrontare con quelli relativi agli altri otto metalli. Anche per questi ho tenuto lo stesso metodo d'esperienza, ed ho utilizzato lo stesso intervallo di temperatura. Nella tavola seguente i numeri della prima colonna indicano la temperatura in gradi centigradi, quelli delle altre colonne esprimono i valori delle resistenze elettriche specifiche in unità elettromagnetiche assolute dei diversi metalli.

Nella figura seguente si trovano riunite le curve delle resistenze elettriche specifiche dei varî metalli studiati.

In queste curve le resistenze specifiche sono espresse in unità elettromagnetiche.

Conclusioni.

2. Dalla tabella sopra riportata, e meglio ancora dalle curve tracciate nella figura qui unita, possiamo facilmente convincerci come nessuno dei metalli da me presi in esame sodisfi esattamente all'ipotesi emessa dal Clausius. Quelli che più vi si avvicinano sono l'argento, l'oro, il platino, ed il rame; tutti gli altri poi se ne discostano molto notevolmente.

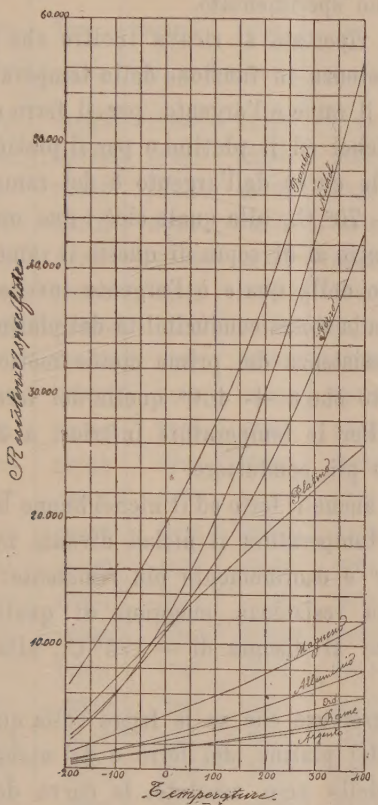
Questi metalli si possono dividere in due categorie distinte, di quelli cioè, come il ferro ed il nichel, per i quali la velocità della variazione della resistenza cresce coll'aumentare della temperatura, e di quelli invece, come

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. Angelo Battelli.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XVI, 1° sem., fasc. 9°. Seduta del 5 Maggio 1907.

il platino e l'argento, per i quali la velocità diminuisce quando la temperatura aumenta.

Ciò che si rivela però dall'ispezione delle curve si è che, prolungandole al di sotto delle più basse temperature a cui mi sono spinto nelle mie ricerche, esse accennano a passare per l'origine delle coordinate, mostrando cioè che la resistenza elettrica di questi metalli puri deve, se non assoluta-



mente annullarsi alla temperatura dello zero assoluto, certamente ridursi estremamente piccola.

Anzi per alcuni metalli come per esempio il rame, stando sempre alle curve sopra riportate, sembrerebbe che la sua resistenza dovesse annullarsi prima di aver raggiunto lo zero assoluto, fatto che del resto aveva osservato anche il Wroblewschi (1) nel rame elettrolitico, di cui — come ho già detto nella Nota precedente — determinò la resistenza elettrica alle basse temperature, giungendo colle sue determinazioni fino a — 201° C., e cioè dodici gradi circa al di sotto del limite a cui mi sono spinto io nelle mie esperienze.

(1) C. R. 1855.

Quello che è notevole ad osservare è il grande aumento di resistenza che tutti i metalli col crescere della temperatura, tanto che per esempio per il nichel il rapporto fra la resistenza che esso presenta a + 400° C., e quella a — 189° è alquanto maggiore di 26, per il ferro è più grande di 16, maggiore di 12 per il rame, di 12 per l'alluminio e così via, alquanto maggiore di 7 per il platino per cui questo rapporto ha il valore più piccolo fra tutti i metalli su cui ho sperimentato.

Dalla tavola sopra riportata si ricava inoltre che per alcuni metalli le curve che danno la resistenza in funzione della temperatura si tagliano come avviene per esempio per il rame e l'argento, per il ferro ed il nichel, per l'oro e l'alluminio, per il nichel ed il platino e per il platino ed il ferro. E precisamente si vede che le curve dell'argento e del rame si tagliano ad una temperatura vicina a — 70° C., alla quale cioè i due metalli hanno la stessa resistenza elettrica, mentre al di sopra di questa il rame ha una minore conducibilità, ed al disotto della quale è l'argento invece il meno conduttore.

A 25° C. il ferro ha la stessa conducibilità del platino; ma coll'aumentare della temperatura la resistenza del primo cresce molto più rapidamente di quella del secondo, tanto che a + 400° quella del ferro è un po' più dei $\frac{5}{3}$ di quella del platino. Per le temperature inferiori a 25° è il ferro invece, sebbene di poco, quello più conduttore.

A circa — 100° C. anche il ferro ed il nichel hanno la stessa conducibilità, e al disotto di questa temperatura il nichel diventa miglior conduttore del ferro, mentre a + 400° è enormemente più resistente.

L'alluminio ha una resistenza maggiore di quella dell'oro finchè la temperatura si mantiene al disopra di — 175° C., alla quale le loro curve si tagliano.

Possiamo anche osservare che se la legge colla quale avviene la variazione della resistenza del platino, del ferro e del nichel rimanesse la stessa fino alla temperatera dello zero assoluto, la curva del platino sarebbe di nuovo tagliata rispettivamente in altri due punti da quelle del ferro e del nichel.

Tavola I.

Resistenze elettriche specifiche in unità elettromagnetiche assolute dei seguenti metalli.

Temperature	Alluminio	Argento	Ferro	Magnesio	Nichel	Oro	Piombo	Platino	Rame
400°	7991	3772	43345	11893	57257	5818	—	25985	4093
375	7638	3642	40583	11285	53390	5561	—	25132	3941
350	7274	3501	37877	10672	49722	5320	—	24254	3797
325	6917	3377	35235	10080	46243	5084	—	23361	3659
300	6559	3240	32781	9536	42729	4853	49932	22490	3512
275	6204	3094	30357	9002	39480	4623	46897	21572	3322
250	5850	2956	28196	8508	36352	4402	43814	20648	3207
225	5518	2819	26000	8031	33337	4178	40953	19753	3045
200	5172	2676	23928	7576	30464	3956	38047	18885	2888
175	4827	2531	21904	7132	27688	3745	35322	17927	2730
150	4496	2385	20012	6735	25025	3529	32617	17032	2565
125	4192	2242	18235	6318	22514	3317	30151	16058	2403
100	3858	2097	16630	5915	20207	3102	27844	15102	2249
75	3562	1946	15022	5507	17946	2891	25686	14124	2083
50	3237	1798	13504	5069	15723	2675	23663	13146	1921
25	2925	1653	12063	4700	13808	2462	22047	12182	1759
0	2618	1505	10681	4312	12005	2245	19803	11193	1577
— 25	2321	1350	9368	3894	10257	2029	17958	10234	1418
— 50	2067	1223	8147	3491	8825	1818	16190	9248	1251
— 75	1782	1079	6973	3105	7352	1607	14372	8207	1057
— 100	1535	916	5929	2643	6049	1400	12610	7212	904
— 125	1282	765	4962	2300	4866	1191	10975	6218	733
— 150	1038	642	3988	1907	3748	992	9253	5200	558
— 175	795	496	3091	1471	2703	795	7624	4192	391
— 189	641	419	2653	1275	2186	688	6648	3580	302

Fisica terrestre. — *La teoria elastica dell'isostasi terrestre.* Nota di LUIGI DE MARCHI, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Nella mia recente Memoria sulla teoria elastica delle deformazioni tectoniche (1) ho dimostrato incidentalmente che, nel caso speciale della deformazione di un suolo elastico sotto l'azione di forze normali alla superficie, e distribuite lungo una o due striscie rettilinee e parallele, le deformazioni superficiali sono parzialmente compensate, nei rapporti della gravità esterna, dalle condensazioni o dilatazioni che si verificano negli strati sottostanti. Indicando con M la massa positiva o negativa di un rilievo o di una cavità superficiale, la variazione di massa prodotta rispettivamente dalla dilatazione sotto il primo e dalla condensazione sotto il secondo è

$$\mp \frac{2B}{A} M$$

dove A e B sono le costanti d'isotropia, esprimenti l'elasticità di volume e l'elasticità di forma, o rigidità, del materiale. Nell'ipotesi $A = 4B$, che equivale a supporre che il coefficiente di Poisson sia $\mu = \frac{1}{3}$, il compenso tra le masse profonde e le superficiali è solo della metà. Nel caso che la cavità sia piena d'acqua, la massa di questa completerebbe nell'ipotesi data quasi completamente il compenso, che rimarrebbe però incompleto per i rilievi superficiali.

Mi propongo qui di dimostrare che il teorema è generale, che si verifica cioè qualunque sia la distribuzione delle forze, e quindi delle irregolarità superficiali, purchè le forze stesse siano normali e soddisfacciano alla condizione d'equilibrio $\int N ds = 0$ essendo N la forza in un punto qualsiasi, ed essendo l'integrale esteso a tutta la superficie del suolo piano.

(1) Questi *Rendiconti* 17 marzo 1907. In quella Memoria i valori delle componenti u, w dello spostamento elastico sono da intendersi moltiplicati per 2ε, larghezza delle striscie sollecitate. Le conclusioni debbono quindi applicarsi alla distribuzione continua di forze su una zona estesa costituita da un numero infinito di striscie parallele di larghezza 2ε, distribuzione che risponde al problema geologico studiato nella Memoria seguente (ibid. 7 aprile), allora lo spostamento totale è la somma di un numero infinito di questi spostamenti infinitesimi, e si potrà ottenere per integrazione.

Ponendo col Cesàro [1]

$$N = \int \mathrm{N} \log (z + r)\, ds$$

$$\psi = \frac{\partial N}{\partial z} = \int \frac{\mathrm{N} ds}{r} \tag{1}$$

dove l'asse delle z è disposto secondo una normale al piano del suolo, nell'interno della massa, ed r è la distanza di un punto qualunque di questa da un punto qualunque della superficie, la dilatazione e la componente verticale dello spostamento elastico sono [2]

$$\Theta = \frac{1}{2\pi(\mathrm{A} - \mathrm{B})} \frac{\partial \psi}{\partial z} \tag{2}$$

$$w = \frac{\mathrm{A}}{4\pi \mathrm{B}(\mathrm{A} - \mathrm{B})} \psi - \frac{z}{4\pi \mathrm{B}} \frac{\partial \psi}{\partial z}\,. \tag{3}$$

Poniamo che la forza N sia il peso di una massa materiale che viene a depositarsi, se N è positiva, o che è levata, se N è negativa, dalla superficie, per unità d'area. Tale rappresentazione corrisponde al caso reale che le deformazioni superficiali siano dovute a trasporto di materiale detritico da regioni soggette a degradazione a regioni alluvionate, ed è evidente che in questo caso è soddisfatta la $\int \mathrm{N} ds = 0$.

La ψ allora si può considerare come un potenziale di strato, rispondente a una distribuzione di masse positive e negative su un piano, e sarà sulla superficie

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_0 = -2\pi \mathrm{N}$$

e quindi

$$\Theta_0 = -\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{A} - \mathrm{B}}\,.$$

In superficie vi ha dunque compressione dove N è positiva, cioè dove vi è accumulazione, dilatazione dove N è negativa, cioè dove vi è degradazione; la linea, o le linee, che divide le regioni alluvionate dalle regioni degradate è anche una linea di dilatazione nulla.

[1] Cesàro E., *Introduzione alla teoria matematica della elasticità*, Torino, Bocca, 1894, pp. 123, 125.

[2] Ibid., pag. 125.

Per ogni piano parallelo alla superficie è, estendendo l'integrazione a tutto il piano,

$$\int \Theta ds = 0$$

ossia

$$\frac{\partial}{\partial z} \int \psi ds = 0 .$$

Infatti pel teorema di Green è

$$\int \Delta_2 \psi dS = - \int_0 \frac{\partial \psi}{\partial z} ds + \int_1 \frac{\partial \psi}{\partial z} ds$$

essendo il primo integrale esteso a tutto lo spazio compreso fra il piano dato e la superficie, il secondo a tutto il piano superficiale e il terzo al piano dato. Ora $\Delta_2 \psi = 0$ nello spazio, e $\int_0 \frac{\partial \psi}{\partial z} ds = - 2\pi \int_0 N ds = 0$.

Quindi

$$\frac{\partial}{\partial z} \int \psi ds = 0 .$$

L'integrale $\int \psi ds$ è quindi costante rispetto a z, e poichè all'infinito ψ è nulla, è per ogni piano

$$\int \psi ds = 0 .$$

Ciò vuol dire che, su ogni piano, ψ assume valori positivi e negativi e che esistono quindi una o più linee $\psi = 0$ che dividono le regioni del piano dove ψ è positiva dalle regioni dov'è negativa.

In particolare sul piano superficiale le linee $\psi = 0$ coincidono, per la (3), colle linee $w = 0$ che dividono le regioni dove vi è sprofondamento ($w > 0$) dalle regioni dove vi è sollevamento ($w < 0$). Per la continuità del potenziale ψ, le linee $\psi = 0$ di piani successivi costituiranno una o più superficie $\psi = 0$, che intersecheranno in generale obliquamente la superficie, nelle curve $w = 0$; solo quando la curva $w = 0$ coincida colla $N = 0$ la superficie $\psi = 0$ interseca normalmente il piano superficiale. Poichè Θ diminuisce rapidamente col crescere di z e si annulla all'infinito, la superficie o le superficie $\psi = 0$ a grande profondità sono superficie cilindriche verticali. Abbiamo così tutta la massa divisa in tante regioni estendentisi all'infinito, ciascuna delle quali abbraccia in superficie un'intera area sprofondata o un'intera area sovrelevata; nelle regioni sottoposte alle aree sprofondate la ψ è positiva, nelle altre è negativa.

Ciò premesso, il teorema del compenso parziale risulta evidente. Dalla (2) si ha infatti

$$\int \Theta d\mathrm{S} = \frac{1}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})} \int \frac{\partial \psi}{\partial z} d\mathrm{S} = -\frac{1}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})} \int \psi \cos(nz)\, d\sigma$$

dove il primo integrale si intenda esteso a una regione qualsiasi S dello spazio e l'ultimo alla superficie della regione stessa, essendo (nz) l'angolo che la normale interna alla superficie forma coll'asse delle z. Se in particolare estendiamo le integrazioni a una delle regioni limitate dal piano superficiale e da una superficie $\psi = 0$ si ha

$$\int \Theta d\mathrm{S} = -\frac{1}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})} \int_{\sigma_0} \psi_0\, d\sigma_0$$

dove il secondo integrale è esteso alla regione di piano superficiale limitata dalla curva $w = 0$. Infatti per questa porzione della σ totale è $\cos(nz) = 1$, per la rimanente è $\psi = 0$.

Ma dalla (3), ove si ponga $z = 0$, si ha

$$\psi_0 = \frac{4\pi \mathrm{B}(\mathrm{A}-\mathrm{B})}{\mathrm{A}} w.$$

Quindi

$$\int \Theta d\mathrm{S} = -\frac{2\mathrm{B}}{\mathrm{A}} \int_{\sigma_0} w\, d\sigma_0$$

la quale ci dice che la condensazione o la dilatazione totale, che si verifica in tutta la regione sotterranea sottostante a un'area sprofondata o ad un'area elevata, è eguale alla frazione $\frac{2\mathrm{B}}{\mathrm{A}}$ del volume della cavità o del rilievo superficiale.

Ricordando che

$$\mathrm{A} = \frac{(1-\mu)\,\mathrm{E}}{(1+\mu)(1-2\mu)} \qquad \mathrm{B} = \frac{\mathrm{E}}{2(1+\mu)}$$

dove E è il modulo di Young e μ il coefficiente di Poisson, si ha che per $\mu = \frac{1}{3}$ è $\mathrm{A} = 4\mathrm{B}$, $\frac{2\mathrm{B}}{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}$. In questo caso cioè la condensazione o la dilatazione sotterranea compensano per la metà il difetto o l'eccesso apparente di massa rispondenti alle cavità o ai rilievi superficiali.

Notiamo che il valore $\mu = \frac{1}{3}$ è alquanto superiore al valore che si deduce pel coefficiente di Poisson dalle velocità dei tremiti preliminari delle onde sismiche, considerate come onde longitudinali ed onde trasversali pro-

pagantisi nella massa della Terra, che si suppone isotropa. Questo valore è infatti (1)

$$\mu = 0{,}298$$

al quale corrisponde il valore

$$\frac{2B}{A} = \frac{4}{7}.$$

Effettivamente i valori di B ed A variano notevolmente da roccia a roccia e anche in una stessa roccia secondo la struttura, la temperatura, la pressione cui è soggetta, e la sua storia anteriore, cioè la serie delle deformazioni cui fu assoggettata in passato (2). Nagaoka e Kusakabe hanno determinato per un gran numero di rocce, principalmente vulcaniche, di varie epoche geologiche i valori di E e di B, e dai loro dati si può dedurre il valore di

$$\frac{2B}{A} = \frac{6B - 2E}{4B - E}.$$

Dai dati di Nagaoka si ricavano per quattro campioni di serpentino arcaico i valori approssimati (3)

$$\frac{1}{15} \quad \frac{1}{10} \quad \frac{2}{5} \quad 1.$$

Per cinque graniti paleozoici

$$\frac{5}{6} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{1}{10} \quad \frac{4}{5} \quad \frac{2}{3}.$$

Per quattro marmi paleozoici

$$\frac{4}{5} \quad 1 \quad \frac{5}{7} \quad \frac{4}{3}.$$

Da questi esempi appare quanta irregolarità può verificarsi nel compenso fra la deformazione superficiale e la variazione di densità profonda. Bisogna notare però che esperienze condotte su piccoli campioni soggetti a forze di torsione e di flessione in aria libera, dove apparivano molto fragili, possono aver dato risultati assai diversi da quelli che darebbe la roccia in posto, potendosi presumere che in una grande massa gli effetti della fra-

(1) Nagaoka, *Rocks and Velocity of Seismic Waves*, Philos. Magaz., vol. 4, 5 Series, 1900, pag. 67.

(2) Publications of the Eartkquake Investigation Committee, nn. 14, 19 (Kusakabe).

(3) Mem. cit. pp. 60-61.

gilità e di ogni altra perturbazione locale e molecolare si compensino. È opportuno poi notare che a grande profondità, col crescere della temperatura, variano anche le costanti elastiche.

Come regola generale risulta però che il compenso non è completo, che cioè, se non entrano in giuoco altre cause compensatrici, le cavità superficiali debbono rivelarsi negli effetti della gravità con un'anomalia negativa, i rilievi con un'anomalia positiva. E questo tanto più, quando si consideri che la variazione di densità, pur diminuendo rapidamente colla profondità, è sensibile per uno spessore abbastanza rilevante, che possiamo ritenere di parecchie centinaia di chilometri, mentre negli effetti della gravità non agiranno che gli strati più superficiali.

Nel caso delle cavità, se queste si riempiono di acqua o di sedimenti, il compenso potrà essere, come dissi, completato dalla massa di questo riempimento, e di regola si avrà anzi un'anomalia positiva di gravità.

Nel caso dei rilievi invece il compenso non sarà in generale completo, cioè il difetto profondo di massa rispondente alla dilatazione sarà minore della massa apparente dei rilievi stessi. Immaginando che il rilievo sia condensato in uno strato al livello del mare, e analogamente la dilatazione totale profonda condensata in uno strato di densità negativa pure al livello del mare, i due strati non sono in generale equivalenti, ma il secondo è minore del primo.

Ambedue questi fatti, cioè un eccesso di compenso nelle fosse riempite e un difetto nei rilievi montuosi sarebbero accertati dalle misure di gravità in stazioni costiere e in alta montagna. Helmert avrebbe dedotto [1] dalle misure di gravità sulle Alpi Tirolesi, la cui altezza media è di 2036 m., che sotto di esse vi è un difetto relativo di massa che equivale a uno strato dello spessore di 1000-1200 m., per densità comprese fra 2,8 e 2,4; il compenso ivi sarebbe quindi solo del 50 %. Lo stesso risultato dedurrebbe, con qualche riserva, dalle misure di gravità dell'India; nel Caucaso il compenso sarebbe quasi perfetto per le stazioni comprese fra 427 e 715 m. mentre per le stazioni più alte sarebbe incompleto, ma sempre maggiore di $^1/_2$. Secondo i calcoli di Pizzetti [2] nel Monte Bianco *l'attrazione apparente della massa montuosa è solo in parte* (*per meno di* $^1/_3$) *compensata da probabili deficienze interiori di massa.*

Queste diversità che si riscontrano nei diversi rilievi corrispondono assai probabilmente alla diversa elasticità media delle rocce negli strati superiori fino alla profondità di parecchie decine o centinaia di chilometri, e le mi-

(1) Helmert, *Die Schwerkraft in Hochgebirge* (Veröffentl. d. K. preuss. geodät. Institutes und Centralbureau d. internat. Erdmessung), Berlin 1890.

(2) Pizzetti, *La gravità sul Monte Bianco* (Rend. Accad. Lincei, vol. VIII, ser. 5ª, pp. 34 e seg.).

sure di gravità, quando si potesse rigorosamente sceverare in esse la parte dovuta alle attrazioni locali da quella dovuta alla divergenza del geoide dall'ellissoide di riferimento, potrebbero, in quanto determinerebbero il valore di $\frac{2B}{A}$, dare un'indicazione intorno alle proprietà elastiche stesse e quindi forse intorno alla natura e all'età delle rocce sottostanti.

In generale poi si può conchiudere che non è necessario ricorrere all'ipotesi della fluidità interna della Terra, cui molti geodeti tuttora aderiscono, nonostante i forti argomenti contrari dati dall'Astronomia, per spiegare l'*isostasi* della crosta superficiale terrestre, bastando riconoscere in questa e in tutta la massa centrale le comuni proprietà elastiche.

Fisica terrestre. — *Di alcune possibili relazioni tra la sismicità della Svizzera e quella dell'alta Italia.* Nota di V. Monti, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Colla Nota presente io, non senza molta esitazione, intendo accennare ad alcune possibili relazioni fra la sismicità svizzera e quella italiana, che non sono forse del tutto fortuite.

Chiunque abbia considerato, nella recente Memoria di W. H. Hobbs *On some principles of seismic geology* (1), la carta sismotectonica che l'A. abbozza per la Svizzera, è certamente rimasto colpito dall'andamento delle linee sismotectoniche che valicano colossi montagnosi imponenti, come quelli dell'Oberland bernese, cosicchè ci si può domandare se non si possano per avventura prolungare anche al di quà delle Alpi Pennine e Leponzie fino alla pianura Padana.

Per cercare se le condizioni sismiche dell'alta Italia giustificassero in qualche modo un tal prolungamento, mi servii del ricchissimo materiale raccolto da Baratta (2) e mi lasciai guidare dai caratteri seguenti che, tra gli altri, competono alle linee sismotectoniche di Hobbs.

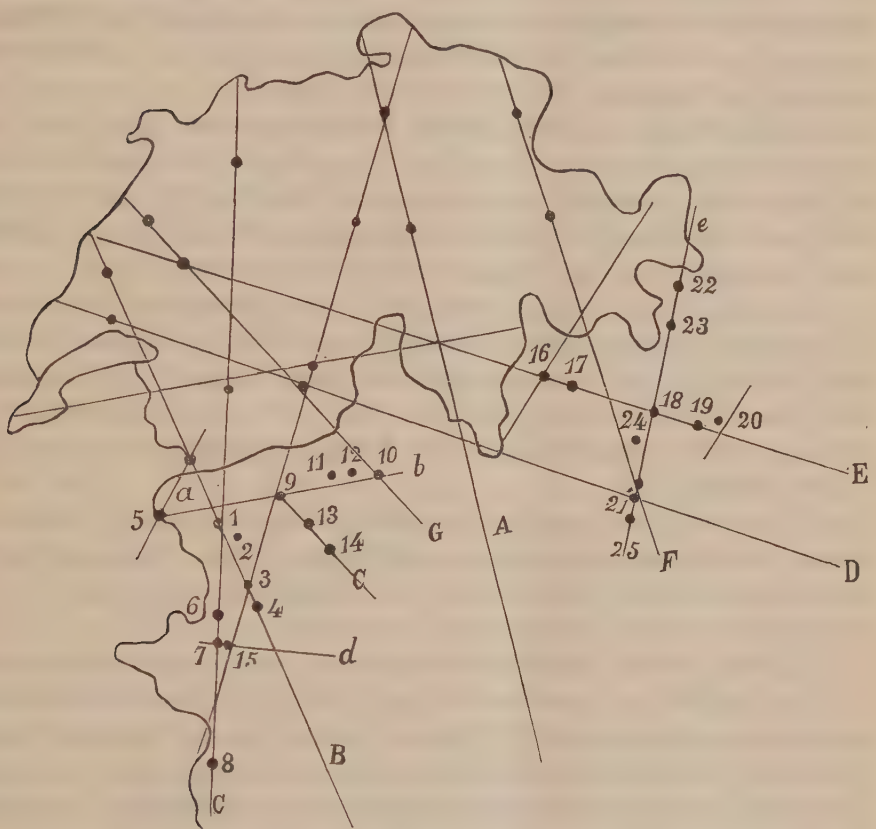
Sono esse, per quanto ciò si può conciliare coi metodi di proiezione usati nelle carte su cui si tracciano, delle rette divise in gruppi; in ciascuno questi corrono presso a poco parallele fra loro; collegano i punti che sogliono di preferenza funzionare da epicentri sismici; il loro andamento è in relazione coi limiti delle formazioni geologiche, con quelli delle masse montagnose; le linee d'un gruppo intersecano quelle d'un altro in punti che sono centri sismici (3).

(1) Beitr. z. Geophys. VIII, 1907.

(2) *I terremoti d'Italia*, 1901.

(3) I concetti che han guidato Hobbs nello stabilire e tracciare le sue linee sismo-

I risultati che ottenni dalle mie ricerche furono diversi a seconda delle linee considerate. P. es. la Eglisau-Zurigo-Altorf di Hobbs (A della figura) pare che perda ogni significato fisico in Italia; non v' ha nel suo prolungamento meridionale che attraversa il lago Maggiore, per raggiungere poi quello di Varese, alcun centro sismico ben caratterizzato.



Qualche cosa di più si ottiene prolungando la Yverdon-Gran S. Bernardo (B). Il prolungamento passa pel centro sismico di Aosta (1), lascia un poco di fianco quello di Cogne (2); in seguito corre lungo *la Valle grande della Stura*, collegando i centri di Chialamberto (3) e di Lanzo (4). Ad

---

tectoniche hanno avuto l'adesione di Montessus de Ballore e di Suess. Qualche obbiezione sul metodo di tracciamento è stata invece recentemente sollevata da Davison (*Nature*, 2 maggio 1907); le obbiezioni si riferiscono a linee segnate per la Calabria, l'Inghilterra e la Nuova Inghilterra (St. U. d'America).

Aosta esso interseca il prolungamento della Soletta-Sion (C), a Chialamberto quello della Visp-Zermatt.

La rilevante importanza del centro sismico del Gran S. Bernardo potrebbe spiegarsi mediante l'intersecazione della Yverdon-Gran S. Bernardo con un eventuale linea Gran S. Bernardo-Piccolo S. Bernardo (*a*) che mi permetterei di proporre. Questa linea, oltre a passare per un centro sismico importante, com'è il Piccolo S. Bernardo (5), seguirebbe la valle della Thuile, sede di pieghe tectoniche numerose e costipate. Affiora quivi una striscia di carbonifero che si può collegare al carbonifero Briançonese, la cui importanza sismica fu già rilevata da Montessus de Ballore (1).

La Soletta-Sion di Hobbs, dianzi ricordata, prosegue dopo Aosta, pei centri sismici di Balme (6), Susa (7) e Prazzo (8). La Visp-Zermatt, prima di Chialamberto, incontra il centro sismico di Châtillon (9); dopo Chialamberto essa corre parallela e vicina alla linea Coazze-Pinasca, dove si verificarono i maggiori danni del terremoto del 5 settembre 1886.

A questo punto vorrei tracciare tre nuovi e brevi allineamenti. Il primo (*b*) dal Piccolo S. Bernardo seguirebbe l'alta Dora Baltea, e si prolungherebbe verso Varallo (10), per incontrare in questo centro sismico il prolungamento della Neuchâtel-Graechen (G) di Hobbs; risulterebbe parallelo alla Ginevra-Briga di Hobbs e passerebbe pei centri di Aosta, Châtillon, Gressoney (11), e Riva-Valdobbia (12).

Il secondo allineamento (*c*), parallelo alla Yverdon-Gran S. Bernardo, seguirebbe l'inferiore corso della Dora Baltea, sarebbe in relazione coi centri di Châtillon, Donnaz (13) e Ivrea (14), e costituirebbe l'asse maggiore delle isosisme più forti del terremoto del 5 marzo 1892.

La terza linea (*d*) seguirebbe la Valle della Dora Riparia da Susa in giù. Il 20 aprile 1898 si ebbe una scossa forte a Susa ed a Bussoleno (15), lungo questa linea; nelle località di Novalesa, Usseglio, Coazze, Exilles e Meana poste più a nord o più a sud della linea stessa la scossa fu lieve o passò inavvertita. Si deve probabilmente all'azione d'una linea siffatta l'intensità che manifestarono a Torino i terremoti del 1753, 1785 e 1886, provenienti dalla Val di Susa.

Per tornare ai prolungamenti delle linee svizzere, noterò ancora che la Ginevra-Briga e la Visp-Zermatt già citate potrebbero spiegare l'azione dei terremoti irradiati da Visp e dal Sempione sul territorio compreso tra le valli della Dora Baltea e dell'Ossola, azione già notata da Baratta.

Risultati interessanti si hanno pure dal prolungamento della Friburgo-Colico (E), anch'essa tracciata da Hobbs. Vi stanno allineati gli epicentri di Colico (16), Morbegno (17), Castione (18) e Collio (19), nel primo dei quali esso s'incontra colla linea dell'Engadina considerata da Hobbs, e,

(1) *Tremblements de Terre*, 1906.

prima di lui, da Montessus de Ballore. Spingendolo verso il Garda, esso interseca la linea delle Giudicarie di Suess presso a Bagolino (20), altro punto noto per frequenza e intensità di scosse, e accenna di lontano al distretto vulcanico di Vicenza.

Per contro, il prolungamento della Losanna-Graechen (D) di Hobbs, piuttosto che per ricchezza di focolari sismici, si distingue perchè, tra Como e Brescia, come lungo il margine settentrionale della Val Padana. Su questa linea si trovò a Pontoglio (21) l'epicentro del terremoto del 12 settembre 1884, e l'area colpita da quella scossa presenta una forma allungatissima in direzione della linea stessa.

Una linea che a questo punto si segnasse (*e*) lungo l'alta Valtellina correrebbe presso a poco parallela a quella dell'Engadina e delle Giudicarie ed alla Trento-Monte Baldo di Hoernes, comprenderebbe i noti centri di Bormio (22), colle sue celebri acque termali, e di Grosotto (23), e costituirebbe l'asse maggiore delle isosisme allungate dei terremoti del 27 febbraio 1882 e 14 dicembre 1887. Prolungata, essa passerebbe pel centro già citato di Castione, si scosterebbe di poco da quello di Albino (24), e incontrerebbe presso quello di Crema (25) il prolungamento della Appenzell-Coira di Hobbs (F).

In ciò che precede ho tenuto ad avvertire come più d'una volta le linee sismiche siano tracciate lungo le grandi valli e come esse costituiscano gli assi maggiori delle isosisme a forma allungata di certi terremoti. Tale avvertenza fu fatta allo scopo di ben precisare, dappertutto dove fu possibile, la probabilità del carattere fisico, e non soltanto geometrico, delle linee in questione. Di più essa aveva nella mia mente un altro scopo. Nelle Alpi i centri abitati sono per lo più in fondo alle valli. Fondandosi su questo fatto, si sarebbe potuto, senza quella avvertenza, obiettare a quanto precede che i tracciati delle linee sismiche risultano spesso lungo le valli alpine unicamente perchè solo dal fondo di esse, e non dai monti adiacenti, si possono avere notizie di terremoti. Un'altra obiezione che cade da sè, per la stessa ragione della precedente, è quella che si potrebbe dedurre da un'influenza sulla gravità delle scosse operata per effetto della natura frammentaria del suolo in fondo alle valli; perchè, appunto come tale, questo suolo dovrebbe, in capo ad un breve tratto di spazio, smorzare fortemente le onde sismiche, così da ridurre le isosisme ad essere più o meno perpendicolari all'andamento delle valli (1).

(1) Con queste osservazioni sull'influenza sismica delle valli alpine potrebbero mettersi a rapporto le considerazioni che Ballif faceva alla seconda conferenza internazionale sismologica tenutasi a Strasburgo nel luglio 1903, sui terremoti osservati in Bosnia ed Erzegovina dal 1896 a quell'epoca.

In tale periodo di tempo la stazione di Mostar, a 60 m. sul livello del mare notò 26 giorni di terremnto, mentre in uno dei forti di Podz-Velesz situato a qualche km. sol-

Un'altra ragione che m'induce a supporre che vi possa forse essere un qualche significato negli allineamenti considerati in questa Nota, mi viene offerta dallo studio che, per dovere del mio ufficio, ho dovuto fare sul terremoto franco-svizzero del 29 aprile 1905, le cui notizie integrali, raccolte da me in grandissimo numero, appariranno prossimamente nel Notiziario della Società Sismologica Italiana.

Il focolare di questo terremoto di estensione notevolissima pare che sia stato ai confini del Vallese colla Savoia, tra Chamounix e Martigny: esso venne così a trovarsi sulla linea sismotectonica Yverdon-Gran S. Bernardo; onde ci si può domandare se il prolungamento meridionale di questa linea non abbia esercitato un'influenza notevole sulla propagazione della scossa in Italia. Credo che ad una tale domanda si possa rispondere in modo abbastanza soddisfacente.

Tracciata una carta dell'area italiana colpita dal terremoto in questione si trova anzitutto che, per ciò che riguarda il Piemonte, la linea limite dell'area ha presso a poco l'andamento che segue:

Sampeyre, Paesana, Cavour, Moretta, Racconigi, Bra, Cherasco, Fossano, Mondovì, Vicoforte, Dogliani, Bubbio, Canale, Villanova d'Asti, Montechiaro, ecc.

Considerando questa linea si vede che essa si protende in modo assolutamente caratteristico verso SE nei circondarî di Alba e Mondovì, assai più che nel resto del suo percorso, ed è appunto questa la direzione del prolungamento italiano della Yverdon-Gran S. Bernardo. Lo stesso allineamento costituisce poi l'asse maggiore dell'isosisma corrispondente al V grado per la scossa medesima.

Fisica terrestre. — *Saggio di una nuova formola empirica per rappresentare il modo di variare della radiazione solare col variare dello spessore atmosferico attraversato dai raggi.* Nota di A. Bemporad, presentata dal Corrispondente A. Riccò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

---

tanto di distanza, ma ad un'altezza di più di 800 m. non si constatarono che 6 terremoti.

Le stazioni di Bilek e di Trébinjé, osservarono 13 e 14 scosse; i forti situati sulle alture non ne contarono che 5.

La stazione di Seraievo (560 m. d'altezza) registrò 11 scosse, delle quali nessuna fu osservata a Bjelasnich, distante 25 km. circa e a 2067 metri d'altezza.

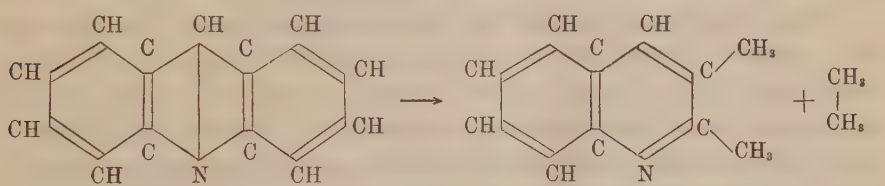
Fisica terrestre. — *Secondo riassunto delle osservazioni meteorologiche eseguite all' Osservatorio su l' Etna dal 1892 al 1906.* Nota dei dott. L. Mendola e F. Eredia, presentata dal Corrispondente A. Riccò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati* (1). Nota di Maurizio Padoa e Ugo Fabris, presentata dal Socio G. Ciamician.

Azione idrogenante del nickel nell'acridina. — Per continuare lo studio delle trasformazioni molecolari provocate dal nickel nei composti eterociclici azotati, dopo aver esaminato il comportamento della piridina, della piperidina (2) e della chinolina (3), erano da prendere in esame composti polinucleari più complessi. Fra questi abbiamo per ora studiato l'acridina, ed esponiamo qui il risultato di tale ricerca.

Si poteva attendere che la trasformazione verificata per la chinolina (la quale passa a metilchetolo) si ripetesse analogamente per l'acridina; se ciò fosse accaduto, avremmo dunque ottenuto un carbazolo metilato. Senonchè, contrariamente alle previsioni, il nucleo azotato dell'acridina si dimostrò assai resistente, e questa volta fu intaccato uno dei nuclei omociclici. La reazione da noi osservata può essere rappresentata come segue:



Avviene dunque l'apertura di uno dei nuclei omociclici corrispondenti ai doppî legami 1-2 e 3-4 (4), con formazione della α-β-dimetilchinolina e di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) M. Padoa, questi Rendiconti, 1907, I, 818.

(3) M. Padoa ed A. Carughi, 1906, II, 113.

(4) Che la rottura di un anello per mezzo dell'idrogenazione abbia luogo a preferenza in corrispondenza di un doppio legame, si è verificato anche nel caso dell'indolo (v. Carrasco e Padoa, questi Rendiconti 1906, I).

etano o metano. Questa singolare trasformazione dell'acridina in una chinolina, ottenuta per riduzione, trova un riscontro nell'altra trasformazione operata nella medesima sostanza, per mezzo dell'ossidazione. È noto infatti che l'acridina, per azione del permanganato, dà l'acido α-β-chinolindicarbonico (1). Questo fatto venne addotto in sostegno della formula diagonale per la chinolina (2). Ora noi vogliamo osservare che, se non bastassero le ragioni che finora si hanno, per respingere la formula diagonale per la chinolina, il nostro risultato ne fornirebbe una di più. Infatti si consideri che il comportamento dell'acridina e della chinolina sono completamente diversi rispetto alla idrogenazione catalitica; nella prima viene distrutto un nucleo omociclico e rimane intatto quello eterociclico; nella seconda viene distrutto, almeno in parte, il nucleo eterociclico. Ciò che sta a dimostrare la diversità di struttura delle due sostanze.

Parte sperimentale. — Guidati dalle esperienze precedenti sulla chinolina, che hanno dimostrato che le trasposizioni molecolari cercate hanno luogo a temperature piuttosto elevate (250°-300°), tenuto conto anche della volatilità non molto grande dell'acridina, abbiamo operato a temperature oscillanti fra i 250° e i 270°. Il catalizzatore era nickel ottenuto per riduzione del carbonato fra 300° e 320°; il tubo che conteneva il nickel era lungo circa 60 cm.; ma successive esperienze hanno dimostrato che la reazione ha luogo completamente, facendo attraversare ai vapori di acridina, una tratta di nickel di lunghezza anche non maggiore di 25 cm. L'acridina si introduceva nel tubo in navicella di porcellana.

La corrente di idrogeno non era molto rapida, ma tale che le bolle gassose nella bottiglia di lavaggio potessero contarsi.

Insistiamo su questi particolari, perchè è necessario operare in tali condizioni per ottenere buoni risultati.

Nelle prime esperienze da noi eseguite non ottenemmo una trasformazione completa dell'acridina; una parte passava inalterata, mista ad un prodotto basico oleoso. Ciò dipendeva forse dall'aver ridotto il nickel a troppo alta temperatura, e dalla troppo grande rapidità della corrente di idrogeno.

Separata per filtrazione l'acridina inalterata dal liquido basico, ci accingemmo ad esaminare quest'ultimo. Salificato il tutto con acido cloridrico, ottenemmo una massa per la più gran parte solubilissima in acqua, ed una piccolissima quantità di un cloridrato, pressochè insolubile in acqua. Di quest'ultimo non ci occupammo più oltre, essendone troppo esiguo il rendimento per poterlo studiare. Il prodotto principale, cioè il cloridrato solubile, venne sottoposto all'azione del nitrito sodico per poter giudicare della natura della base formata. Non essendosi svolto azoto, nè formato alcun nitrosode-

(1) Graebe, Caro, Berichte XIII, 100.
(2) Riedel, Berichte XVI, 1612.

rivato, giudicammo trattarsi di una base terziaria. Inoltre l'odore della base libera ci ricordava quello della chinolina; e però cercammo subito di preparare qualche composto analizzabile. Trattando il cloridrato con acido picrico in soluzione alcalina ottenemmo un picrato giallo poco solubile in alcool. Dopo parecchie cristallizzazioni esso fondeva a 213°.

L'analisi diede il seguente risultato:

	Calcolato per $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_7)_3OH$	Trovato
C	52,84	53,12
H	3,65	3,76
N	14,55	14,62

Le percentuali corrispondono bene a quelle calcolate per una dimetil chinolina. Era logico ammettere si trattasse della α-β-dimetilchinolina; tuttavia il punto di fusione del picrato, inferiore a quello dato dagli autori (225°), il fatto che la nostra base non si otteneva solida, come è la α-β-dimetilchinolina, ma liquida, e finalmente le piccole differenze di comportamento fra le tre Py-dimetilchinoline, ci lasciavano dubbiosi.

Preparammo perciò un altro sale, il cloroplatinato, che ha proprietà abbastanza caratteristiche. Si presenta in cristalli rosso-chiari, poco solubili in acqua, più solubili in soluzione cloridrica, cristallizza con acqua che perde nel vuoto su acido solforico. Il nostro cloroplatinato fondeva, anidro, a 227° scomponendosi. Questi caratteri corrispondono bene a quelli dati dagli autori pel cloroplatinato della α-β-dimetilchinolina.

Analisi:

	Calcolato per $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$	Trovato
C	36,48	36,90
H	3,34	3,82

Finalmente ci tolse qualsiasi dubbio sull'identità della nostra base con la α-β-dimetilchinolina, il fatto di averla ottenuta direttamente allo stato solido. Infatti operando nelle precise condizioni descritte in precedenza, ottenemmo la base allo stato di purezza quasi perfetta; i cristalli ottenuti fondevano senza ulteriori purificazioni a 66°; il punto di fusione dato dagli autori per la base pura è 67°,5. Nelle medesime esperienze da noi eseguite, ottenemmo un rendimento di base assai elevato rispetto all'acridina impiegata. Il picrato preparato dalla base solida fondeva a 220° (1).

(1) Rohde (Berichte, XX, 1912), dà come punto di fusione 225°. La differenza, del resto non grande, col punto di fusione da noi trovato, si spiega facilmente quando si consideri che, secondo noi abbiamo osservato, basta una piccolissima impurità per abbassarlo notevolmente.

Questa trasformazione dell'acridina ci ha fatto pensare che anche gli idrocarburi polinucleari potrebbero comportarsi analogamente.

La naftalina [1] e l'antracene [2] vennero già sottoposti alla idrogenazione, ma a temperature relativamente basse; noi stiamo ora sperimentando con queste sostanze a temperature più elevate.

Chimica. — *Il cicloesano come solvente crioscopico* [3]. Nota I di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il cicloesano od esaidrobenzolo che fu per lungo tempo una sostanza difficile ad ottenersi in grande quantità, poichè nè il processo di idrogenazione del nucleo benzolico proposto da Baeyer [4], nè la modificazione adottata da Markownikoff [5] eran tali da permettere un buon rendimento, è oggi un corpo facilmente accessibile, tanto che lo si può avere in commercio in quantità considerevoli. Questo in grazia agli studî di Sabatier e Senderens [6], i quali utilizzando, nelle reazioni di idrogenazione, le proprietà catalitiche dei metalli suddivisi e specie del nickel, seppero trarne profitto per idrogenare il benzolo non solo, ma molti suoi omologhi ed altri derivati ancora. Se poi si nota che recentemente Ipatiew [7] nel laboratorio di Artiglieria di Pietroburgo dimostrò che quando si faccia reagire su composti a nucleo benzolico l'idrogeno sotto pressione, alla temperatura di 120° e in presenza di nickel ridotto, si hanno quasi quantitativamente i prodotti esaidrogenati corrispondenti, si capisce come il cicloesano e gli altri prodotti contenenti anelli completamente idrogenati stiano per divenire assai comuni. Per questo ho creduto non privo d'interesse l'intraprendere lo studio di alcune proprietà fisico-chimiche di queste sostanze idrogenate; e per incominciare riferisco qui i primi risultati avuti col cicloesano.

Sebbene da parecchi dati sperimentali finora ottenuti mi risulti che il cicloesano come solvente crioscopico si comporta quasi identicamente al benzolo (sostanza quest'ultima che fu sperimentata crioscopicamente da molti autori, basti citare Raoult, Beckmann, Paternò, Bruni, Auwers, Garelli ecc.), non intendo tuttavia descrivere ora come si comportino le varie classi di sostanze sciolte in cicloesano, perchè mi riservo di far questo quando le ri-

(1) Sabatier e Senderens, Comptes Rend. CXXXII, 1257; H. Leroux, C. R. CXXXIX, 672.

(2) Godchot, C. R. CXXXIX, 604.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(4) Ann. d. Ch. *278*, 110.

(5) Journ. russ. chem. Ges. *30*, 151.

(6) Compt. Rend. *132*. 210. 566.

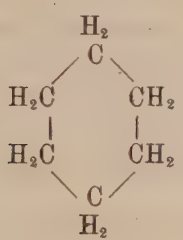
(7) Berichte d. deut. chem. Ges. *1907*, 1281.

cerche intraprese saranno più estese e un maggior numero di fatti permetterà di trarre conclusioni sicure.

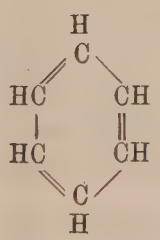
Voglio però fin d'ora esporre alcune interessanti anomalie crioscopiche avute con sostanze le quali presentano col cicloesano stesso una certa analogia di costituzione chimica.

Si sa difatti in seguito a numerosi studî, di cui molti compiuti in questo Laboratorio massime da Magnanini, da Garelli e da Bruni, che nella maggior parte dei casi in cui la legge di van' t Hoff sul congelamento delle soluzioni diluite non è seguita strettamente, questo avviene perchè la somiglianza più o meno spiccata di costituzione o di configurazione molecolare tra il solvente che deve gelare e la sostanza sciolta, fa sì che una porzione del corpo sciolto si separi col solvente all'atto del congelamento. Non è il caso di ripetere i fatti più comuni, nè di riportare i varî gruppi (cosidetti isomorfogeni) che sostituiti ad un atomo o ad un complesso atomico possono determinare la formazione di cristalli misti fra due sostanze: questi gruppi isomorfogeni furono già classificati in varie serie da Bruni (1).

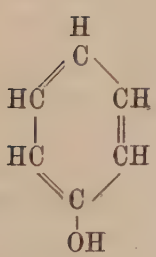
Rimanendo vere le norme finora riscontrate per le anomalie crioscopiche, era facile prevedere che dovevano esservi parecchie sostanze capaci di comportarsi in modo anomalo (crioscopicamente) qualora venissero sciolte in cicloesano. E per vero tutti i corpi trascritti nel seguente quadro si mostrarono, quali più, quali meno, anormali:



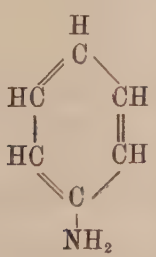
cicloesano



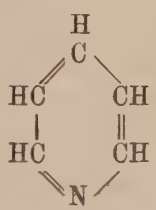
benzolo



fenolo

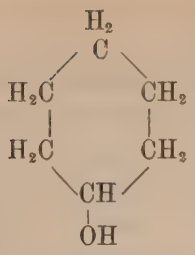


anilina

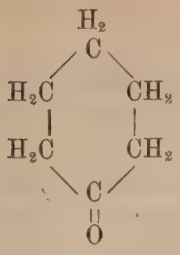


piridina

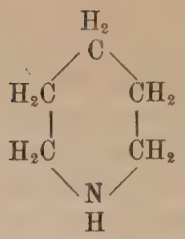
(1) *Ueber feste Lösung*, Ahrens Sammlung, *1901*.



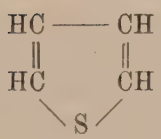
cicloesanolo



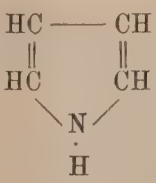
cicloesanone



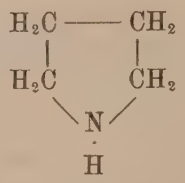
piperidina



tiofene



pirrolo



pirrolidina

È il caso di osservare come tutti questi corpi sono anche capaci di fare soluzioni solide col benzolo (eccetto il cicloesanolo e il cicloesanone che non furono ancora esperimentati).

Il cicloesano che servì per queste esperienze venne acquistato dalla Ditta Poulenc Frères di Parigi. Esso bolliva per la massima parte a 81°-81,5°, solo una piccola quantità distillava a temperatura di poco più elevata: si impiegò sempre la porzione bollente a 81°-81,5°, questa solidificava a 6,2°.

La costante di abbassamento molecolare (K) del cicloesano venne determinata sciogliendovi come corpi presumibilmente normali:

naftalina	media del	valore di	K = 203.2
difenile	»	»	202.3
p-xilolo	»	»	203.0
m-xilolo	»	»	206.4
dibenzile	»	»	204.5
cimolo	»	»	203.0
		media generale	203.0

Tutte queste sostanze furono opportunamente purificate, sia ricristallizzandole, sia distillandole.

Qui mi basta l'aver riportato i singoli valori medî: i dati sperimentali completi verranno pubblicati in altro luogo.

Gli idrocarburi (eccetto il benzolo) hanno comportamento normale, tanto che si possono fare buone letture per la costante. Il cicloesano è uno fra i

corpi organici, che hanno la costante di abbassamento più elevata, a questa si avvicina la costante trovata da Bruni e Padoa [1] pel tribromofenolo simmetrico (K = 204).

Il calore latente di fusione che in base alla formula di van' t Hoff si calcola pel cicloesano, è

$$w = 7.68 .$$

Il cicloesano è però un solvente che gela quasi senza sopraraffreddamento, tutto al più si può notare nelle migliori condizioni che il termometro, durante il congelamento, sale di qualche centesimo di grado: ciò non ostante le letture che si fanno sono sempre concordanti. Non occorrono precauzioni per l'umidità; conviene agitare continuamente coll'agitatore la massa che sta per solidificare.

Tutti i prodotti con cui si sperimentò, quando non è detto in modo specificato, provenivano dalla fabbrica di Kahlbaum.

Il benzolo era di quello che serve nelle ricerche dei pesi molecolari; il fenolo fu ridistillato e adoprata la parte bollente a 182,5° esso si scioglie fin da principio stentatamente nel cicloesano, oltre il 4 % non è più solubile a freddo; l'anilina bolliva costante a 183°; la piridina a 116° e 757^{mm}; la piperidina (dopo essere stata bollita a ricadere su potassa caustica fusa) a 106-107°; il tiofene a 85°. Il pirrolo fu purificato facendone il composto potassico e da questo rimettendolo in libertà, p. eb. 129-130° a 760^{mm}.

Nella determinazione con pirrolo si osserva che le letture della temperatura si fanno a stento, poichè la colonna termometrica non si innalza durante la solidificazione, ma semplicemente si arresta nella discesa.

La pirrolidina mi venne gentilmente regalata dal collega dott. Padoa e qui lo ringrazio, che l'ottenne assieme ad altre basi nella riduzione del pirrolo con nickel e idrogeno. Dopo ripetute distillazioni su ossido di bario ed in corrente di idrogeno, venne raccolta la porzione bollente a 85-87° a 761^{mm}. Le determinazioni con pirrolidina e piperidina furono fatte in corrente di idrogeno secco e privo di anidride carbonica.

Il cicloesanolo ed il cicloesanone furono acquistati dalla Casa Poulenc Frères a Parigi; entrambi vennero purificati rispettivamente dal cicloesanone e dal cicloesanolo, che li accompagnavano, trattandoli con bisolfito alcalino. Il cicloesanolo dopo purificazione distillava a 161° ed il cicloesanone a 155°.

Tutte le sostanze liquide vennero pesate ed introdotte nell'apparecchio Beckmann entro palline di vetro.

Ecco ora i risultati sperimentali:

Solvente: cicloesano C_6H_{12} p. solidificazione 6,2°; p. eb. 81-81°,5.

[1] Gazz. Ch. It. *1903*, I, 78.

Corpo sciolto	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (K = 203)
Benzolo $C_6H_6 = 78$	0.5606	1.14	99
	1.175	2.35	101
	1.873	3.70	102
Fenolo $C_6H_6O = 94$	1.749	1.48	240
	3.117	2.00	316
Anilina $C_6H_7N = 93$	0.402	0.77	106
	0.7232	1.40	105
	1.512	2.74	112
	3.053	4.57	136
Piridina $C_5H_5N = 79$.	0.8032	1.49	109
	1.606	2.93	111
	2.384	4.21	115
	2.934	5.23	114
Cicloesanolo $C_6H_{12}O = 100$. . .	0.420	0.11	775
	1.129	0.21	1091
	1.983	0.28	1438
	3.804	0.48	1609
Cicloesanone $C_6H_{10}O = 98$ . . .	0.3636	0.16	461
	1.070	0.44	493
	1.755	0.70	509
	2.885	1.11	527
Piperidina $C_5H_{11}N = 85$ . . .	0.7411	0.21	716
	1.394	0.395	716
	1.881	0.545	700
	2.306	0.670	698
	3.116	0.910	695
Tiofene $C_4H_4S = 84$	0.516	0.99	106
	1.669	3.13	108
	2.619	4.85	109
	4.089	7.46	111
	5.288	9.50	113
Pirrolo $C_4H_5N = 67$	0.6426	1.55	84
	2.072	3.75	113
Pirrolidina $C_4H_9N = 71$. . . .	0.5516	1.54	73
	1.356	2.50	110
	2.246	4.09	111

La grandissima anomalia del fenolo e specie del cicloesanolo, dipende con ogni verosomiglianza dal fatto che si sommano qui due cause, quella della somiglianza di costituzione e quella della presenza dell'ossidrile; poichè, come si sa, i corpi ossidrilati mostrano in generale anomalie crioscopiche (dovute a polimerizzazioni) se sciolti in idrocarburi. Difatti il cicloesanolo, che ha maggiore somiglianza di costituzione col cicloesano di quel che non l'abbia il fenolo, dà valori molto più anomali di quest'ultimo. Invece la forte anomalia della piperidina deve attribuirsi alla somiglianza di costituzione tra solvente e corpo sciolto. È interessante il fatto che la tendenza a dare soluzioni solide è maggiore tra cicloesano e piperidina che non tra benzolo e piridina.

I risultati ora ottenuti servono ancora una volta a dimostrare:

che la condizione principale perchè le varie sostanze possano dare cristalli misti, è quella di una somiglianza di costituzione molecolare e non di carattere chimico;

che, per quanto riguarda la proprietà di cristallizzare assieme, un anello di cinque termini corrisponde ad uno di sei;

che in generale in una catena chiusa possono sostituirsi i gruppi:

$$— CH_2 — \quad \text{con} \quad — CHOH — ; — CO — ; — NH — ;$$
$$— CH_2 . CH_2 — \quad \text{con} \quad — CH : CH — ; — N : CH — ; — NH — ; — S — ;$$

senza che ne soffra la configurazione della molecola. A questo proposito si può notare che la sostituzione di un gruppo $— CH_2 —$, facente parte di una catena chiusa, con gruppi assai diversi non impedisce la formazione di cristalli misti tra le due sostanze, od almeno tale influenza è meno accentuata che nel caso in cui la sostituzione si faccia in una catena aperta;

che i composti ciclici e nuclei del tipo benzolico dànno soluzioni solide coi relativi composti ciclici completamente idrogenati. Ciò almeno succede quando i primi vengono sciolti nei secondi; il caso inverso pare, da alcune ricerche che ho in corso, non si avveri.

Le esperienze col cicloesano verranno continuate. Per ultimo ringrazio pubblicamente il laureando in chimica sig. Francesco Benati per il costante aiuto portato in queste ricerche.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente dà il triste annuncio della perdita subìta dall'Accademia nella persona del Socio sen. prof. Francesco Siacci, mancato ai vivi il 31 maggio 1907; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Meccanica, sino dal 7 gennaio 1872.

E. M.